

N° d'enregistrement

au C.N.R.S. :

AO 1164

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Mr MASSON Jean-Claude

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : COMPOSES ACETYLENIQUES, PROPARGYLIQUES et ALLENIQUES des
ELEMENTS de la COLONNE IV_B. SYNTHÈSE. ETUDES CINETIQUE
et SPECTROGRAPHIQUE

soutenue le 9 décembre 1966

devant la Commission d'Examen

M. P. CADIOT Président

Melle J. FICINI Examineurs

M. W. CHODKIEWICZ



La nature du métal de l'alcynure est l'un des facteurs les plus importants. La synthèse magnésienne s'est révélée peu intéressante. En effet les magnésiens monoacétyléniques restent sans action sur l'iodo-triphényl-plomb, même par chauffage prolongé dans le tétrahydrofuranne. Les dérivés magnésiens des composés acétyléniques conjugués (énynes et diynes) se prêtent avec difficulté à cette transformation. Par contre, le chloro-triéthyl-plomb réagit facilement quelle que soit la nature du magnésien antagoniste. Dans ce cas, la sensibilité particulière à l'eau des produits formés interdit l'hydrolyse de la solution magnésienne et rend ainsi leur extraction difficile; de ce fait les rendements demeurent faibles.

La méthode utilisant les alcynures alcalins s'est avérée la meilleure. D'une part, ils peuvent être condensés facilement avec les halogéno-trialkyl et triaryl-plombs. D'autre part, l'halogénure alcalin formé est insoluble dans le milieu réactionnel et peut être éliminé par simple essorage, dans ces conditions l'hydrolyse est inutile. Enfin, les alcynures alcalins permettent de travailler dans une gamme de solvants (ammoniac liquide, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques) de points d'ébullition variés. Tous les métaux alcalins conviennent généralement à ce type de réaction, l'utilisation du sodium s'est avérée la méthode la plus pratique.

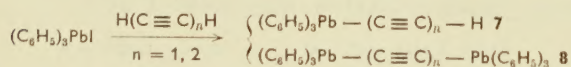
Alcynylation dans l'ammoniac liquide.

Le chloro-triéthyl-plomb réagit bien dans l'ammoniac avec les alcynures alcalins (2), mais à cause des difficultés d'extraction, ce procédé n'est pas le meilleur.

Pour former les alcynyl-triaryl-plombs, cette méthode n'est pas utilisable dans certains cas en raison du peu de réactivité de l'iodo-triphényl-plomb et de la faible solubilité des alcynures monosubstitués dans l'ammoniac liquide. L'emploi de solvants additionnels (diméthyl-formamide, diméthyl-sulfoxyde, N-méthyl-pyrrolidone) en raison de leur difficulté d'élimination n'a pas donné satisfaction. Le bromo-acétylure de sodium, vraisemblablement par sa solubilité dans l'ammoniac se prête à la condensation; on l'obtient à partir du dibrométhylène par la méthode de VIEHE (6, 11). Ce procédé de synthèse convient bien pour les diacétyléniques et les vinylacétyléniques dont les alcynures sont plus réactifs.

L'acétylénique vrai est additionné dans la solution d'amidure de sodium en quantité stœchiométrique dans l'ammoniac liquide. Après 5 à 10 mn d'agitation, l'iodo-triphényl-plomb est introduit en poudre. La réaction est arrêtée au bout de 30 mn. Après départ de l'ammoniac et extraction à l'éther, le produit formé est recristallisé dans des hydrocarbures légers.

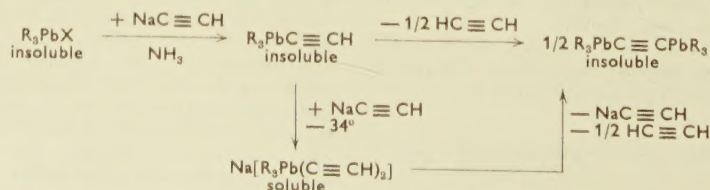
Les cas de l'acétylène et du diacétylène sont particuliers. Ces deux carbures peuvent réagir soit par l'une de leurs deux extrémités pour former l'acétylénique vrai, soit par les deux pour donner l'acétylénique substitué 8 :



Pour obtenir les acétyléniques vrais 7, on utilise un équivalent de monoalcynure correspondant. L'iodo-triphényl-plomb est introduit le plus rapidement possible en une seule fois, la réaction est arrêtée au bout de 5 mn. La vitesse d'introduction de l'halogénure de plomb est un facteur déterminant, la température influence moins la condensation. Il est préférable de travailler à grande dilution: 10 l. d'ammoniac/mole.

Il se forme toujours concurremment l'acétylénique disubstitué.

Pour obtenir l'acétylénique disubstitué 8, on forme le dialcynure correspondant au moyen d'amidure de sodium, en évitant tout excès de carbure. L'iodo-triphényl-plomb est introduit peu à peu (5 à 10 mn). Il se forme uniquement le composé symétrique 8.



n	Temps d'introductions	Proportions de 7 %	Proportions de 8 %
1 a	5 s	50	50
1	5 s	15	85
1 a	10 mn	10	90
2	5 s	30	70
2	10 mn	5	95

Opération sur 10^{-2} mole.

Pour $n = 1$: 1 mole d' NH_2Na par mole.

Pour $n = 2$: 3 moles d' NH_2Na par mole de dichlorobutyne.

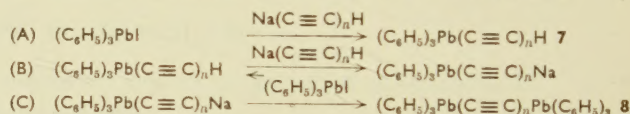
a: grand excès d'acétylène.

L'éthynyl-triphényl-plomb 7 ($n = 1$) mis en présence d'amidure ou d'acétylure de sodium ne donne pas d'acétylénique symétrique 8 ($n = 1$). Ce composé traité par un équivalent d'acétylure de sodium, puis par un équivalent d'iodotriphényl-plomb conduit au composé 8 ($n = 1$) avec un rendement de 60 %.

Dans des conditions identiques l'éthynyl-triphényl-étain traité par l'acétylure de sodium puis par l'iodo-triphényl-plomb donne le composé acétylénique symétrique ($n = 1$) comportant les deux hétéroatomes attendus:



Le schéma réactionnel suivant peut en être déduit :



La réaction de l'alcynure alcalin sur le dérivé halogéné forme bien initialement le monoacétylénique 7 qui n'évolue plus si le milieu réactionnel ne contient pas d'iodo-triphényl-plomb (équation A).

Le composé 7 possède un hydrogène acétylénique plus acide que celui de l'acétylène ou du diacétylène en raison de l'effet électronique attracteur du plomb. De ce fait un échange de métal alcalin est susceptible d'intervenir entre ces deux molécules (équation B).

En présence d'iodo-triphényl-plomb, le sodique du monoacétylénique 7 conduit au composé symétrique 8 (équation C).

Ce schéma explique que la vitesse d'introduction de l'halogénure de plomb conditionne l'obtention de l'acétylénique vrai 7. En effet l'iodo-triphényl-plomb doit réagir avec l'alcynure alcalin et s'éliminer rapidement du milieu réactionnel avant que l'échange de sodium n'ait lieu.

Des expériences effectuées avec les composés analogues de l'étain ont conduit aux mêmes conclusions (24).

En comparant les résultats obtenus avec l'acétylène et le diacétylène on voit, que toutes conditions égales (quantité stœchiométrique des carbures), le rendement en composé 7 est plus élevé avec le diacétylène. Un gros excès d'acétylène oriente la réaction vers le composé monosubstitué.

HARTMANN (2, 3) n'a pu obtenir que les composés symétriques acétyléniques 8. Cet auteur a avancé deux hypothèses sans appui expérimental, concernant le mécanisme de la réaction. Le schéma réactionnel suivant, les résume dans le cas de l'acétylène.

TABLEAU I

Composés		Solvant de réaction	Rdt %	Caractéristiques physiques
1	(C ₆ H ₅) ₃ PbC ≡ CBr	ammoniac	28	F = 95°
2	(C ₆ H ₅) ₃ PbC ≡ CH	ammoniac (a)	50	huile
		hexane	5	
3	(C ₆ H ₅) ₃ PbC ≡ CPb(C ₆ H ₅) ₃ (3)	ammoniac (a)	50	F = 136°
		ammoniac (b)	70	
		hexane	80	
4	(C ₆ H ₅) ₃ PbC ≡ CCH ₃	benzène	50	F = 65°
5	(C ₆ H ₅) ₃ PbC ≡ CC ₂ H ₅	benzène	53	F = 64°
6	(C ₆ H ₅) ₃ PbC ≡ CC ₆ H ₅	toluène	52	F = 56°
7	(C ₂ H ₅) ₃ PbC ≡ CH	pentane	30	Eb _{2,5} = 110°
8	(C ₂ H ₅) ₃ PbC ≡ CPb(C ₂ H ₅) ₃ (3)	pentane	50	
9	(C ₂ H ₅) ₃ PbC ≡ CCH ₃	pentane	40	Eb _{1,5} = 81°
10	(C ₂ H ₅) ₃ PbC ≡ CC ₂ H ₅	pentane	64	Eb ₃ = 105°
11	(C ₂ H ₅) ₃ PbC ≡ CC ₆ H ₅	pentane	42	Eb ₁ = 66°
12	(C ₆ H ₅) ₃ PbC ≡ C — 	benzène	44	F = 50°
		ammoniac	30	
13	(C ₆ H ₅) ₃ PbC ≡ C — 	toluène	53	F = 84°
14	(C ₂ H ₅) ₃ PbC ≡ C — 	pentane	30	Eb _{1,5} = 95°
15	(C ₆ H ₅) ₃ PbC ≡ C — C ≡ CH	ammoniac (c)	30	F = 93° (déc.)
16	(C ₆ H ₅) ₃ PbC ≡ C — C ≡ CPb(C ₆ H ₅) ₃ (7)	ammoniac (c)	40	
		ammoniac (d)	80	F = 187° (déc.)
17	(C ₆ H ₅) ₃ PbC ≡ C — C ≡ CCH ₃	ammoniac	42	
18	(C ₆ H ₅) ₃ PbC ≡ C — C ≡ CC ₆ H ₅	ammoniac	55	F = 81°

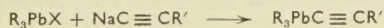
(a) Introduction rapide d'iodo-triphényl-plomb; (b) introduction lente d'iodo-triphényl-plomb; (c) à partir du monosodique du diacétylène; (d) à partir du disodique du diacétylène.

La première suppose la possibilité de dismutation dans le milieu réactionnel de deux molécules d'acétylénique vrai **7** avec départ d'acétylène. La seconde admet la formation d'un complexe pentacoordonné entre une molécule du composé **7** et une molécule d'acétylure de sodium. Ce complexe donnerait en se dissociant le composé **8** par départ d'acétylène et d'acétylure de sodium.

Ces hypothèses ne semblent pas être confirmées par les résultats précédents.

Alcynylation dans les hydrocarbures.

Les monoalcynures alcalins réagissent avec l'iodo-triphényl-plomb dans les hydrocarbures.



La sodation des alcynes se fait directement par le sodium pulvérisé en suspension dans le solvant réactionnel.

La condensation avec l'iodo-triphényl-plomb est effectuée dans le benzène ou le toluène à ébullition pendant 6 à 10 h. Avec le chloro-triéthyl-plomb la réaction est effectuée dans le pentane ou l'hexane à ébullition pendant 2 à 3 h. La phase organique est filtrée et les composés arylés sont recristallisés dans les hydrocarbures légers. Les composés aliphatiques sont obtenus par distillation directe après décantation de la partie minérale.

Les dérivés vinylacétyléniques sont préparés de la même façon. Ils sont légèrement plus réactifs et nécessitent des temps de chauffage moins longs.

L'éthynyl-triéthyl-plomb est obtenu par condensation de l'acétylure de sodium dans le pentane avec le chloro-triéthyl-plomb, le composé symétrique correspondant se forme également. Dans les mêmes conditions, l'iodo-triphényl-plomb réagit mal. Avec l'acétylure de lithium complexé par l'éthylène-diamine dans l'hexane, on obtient

un excellent rendement en composé symétrique et on observe la formation de traces d'éthynyl-triphényl-plomb.

Les principaux résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau I.

Propriétés.

Les composés $R_3PbC \equiv CR'$ sont généralement peu stables. Cette propriété est due à la fragilité de la liaison plomb-carbone acétylénique. La facilité de rupture de la liaison métal-carbone acétylénique augmente avec le numéro atomique de l'élément considéré de la colonne IV b et s'accroît nettement au niveau de l'étain.

Les dérivés arylés se décomposent en milieu légèrement basique ou acide en donnant l'hydroxyde de triphényl-plomb. Les radicaux phényles stabilisent la liaison métal-carbone de ces composés, qui peuvent être généralement conservés à température ambiante. Les composés diacétyléniques brunissent rapidement et se décomposent à la chaleur.

Les dérivés aliphatiques sont liquides, s'hydrolysent très rapidement à l'air et sont instables à la chaleur. Ils peuvent se conserver quelques jours à — 50° en tube scellé sous azote. La présence d'un groupe acétylénique vrai aggrave cette instabilité.

Spectres Infrarouges.

Les bandes de vibration $C \equiv C$ sont toujours très intenses, et présentent un effet bathochrome par rapport aux valeurs observées pour les hydrocarbures correspondants. Cet abaissement est particulièrement visible avec les acétyléniques vrais : ces bandes se situent pour l'éthynyl-triphényl-plomb à 2 005 cm^{-1} , pour le butadiynyl-triphényl-plomb à 2 040 et 2 080 cm^{-1} . La position des bandes de vibration $\equiv CH$ est également abaissée : à 3 280 cm^{-1}

pour le monoacétylénique et à $3\,275\text{ cm}^{-1}$ pour le diacétylénique. Ce déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde se retrouve dans le cas des éléments plus légers de la colonne IV *b* et s'intensifie lorsque le numéro atomique augmente (23).

Dans le cas des composés vinylacétyléniques, la bande $\text{C}=\text{C}$ est située vers $1\,590\text{--}1\,600\text{ cm}^{-1}$.

Il a été signalé dans une publication récente (24), que les positions des bandes de déformation CH des groupes phényles sont déplacées à $1\,480\text{ cm}^{-1}$ et à $1\,430\text{ cm}^{-1}$ lorsque ceux-ci sont fixés sur un atome de plomb. Les mesures effectuées confirment ce résultat.

TABLEAU II

Composés	Bandes de vibration $\nu \pm 10\text{ cm}^{-1}$		
	$\text{C} \equiv \text{C}$	$\equiv \text{CH}$	$\text{C}=\text{C}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{CBr}$	2 095 (*)		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{CH}$	2 005 (*)	3 280	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{CCH}_3$	2 155 (*)		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$	2 140 (*)		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$	2 130 (*)		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{Cyclopentadiene}$	2 120 (*)		1 590
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{Cyclohexadiene}$	2 110 (*)		1 600
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$	2 020 2 040	3 275	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CCH}_3$	2 085 (*) 2 225 (*)		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$	2 080 (*) 2 200 (*)		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{CH}$	2 110	3 300	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{CCH}_3$	2 150		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$	2 150		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$	2 220		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{Cyclopentadiene}$	2 110		1 600

(*) Ces spectres ont été faits sur appareil Perkin-Elmer 21 : $\nu \pm 5\text{ cm}^{-1}$.

Spectres ultraviolets.

Dans le tableau III, sont groupées les valeurs obtenues pour quelques séries homogènes comportant : l'hydrocarbure de départ et les alcynyl-trialkyl et triaryl-plombs correspondants.

Pour un même groupe acétylénique, les spectres des trois types de composés présentent la même allure générale. On observe cependant un effet bathochrome pour certaines bandes, cet effet est accentué pour le composé arylé.

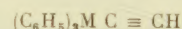
Parallèlement on note une augmentation très sensible du coefficient d'extinction moléculaire.

Ces faits peuvent être interprétés par l'établissement d'une liaison $d\pi p\pi$ entre l'orbitale vacante $6d$ du plomb et le système acétylénique. Le plomb pourrait également assurer une conjugaison entre les deux groupes non saturés (acétylénique et phényle).

Spectres de résonance magnétique nucléaire.

Les spectres de résonance protonique ont été enregistrés à 60 M C (sur appareil Varian A 60) et les déplacements chimiques ont été mesurés par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne. Les mesures ont été faites en solution dans le tétrachlorure de carbone à dilution infinie pour les composés phénylés et en tube scellé sans possibilité de dilution pour les composés éthylés.

La résonance du proton acétylénique d'un éthylnyl-trialkyl ou triaryl-plomb est remontée vers les champs forts par rapport aux composés isologues de la colonne IV *b* (24).



M	C	Si	Ge	Sn	Pb
δ (*)	2,54	2,65	2,48	2,32	2,16

(*) $\delta \pm 0,02\text{ ppm}$, en dilution infinie dans CCl_4 .

TABLEAU III

Composés (*)	$\lambda_{\text{max}} \pm 1\text{ m}\mu (\epsilon \cdot 10^{-3})$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$	250 (25,8), 262 (23,6), 281 (0,76)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$	239 (28,8), 250 (28,6), 272 (1,25), 279 (0,835)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CH}$	235 (15,4), 245 (14,1), 265 (0,334), 270 (0,343), 277 (0,276), 281 (0,173)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{Cyclopentadiene}$	218 (49,5)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{Cyclopentadiene}$	207 (18,5)
$\text{Cyclopentadiene} - \text{C} \equiv \text{CH}$	225 (11,28)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{Cyclohexadiene}$	218 (51,3)
$\text{Cyclohexadiene} - \text{C} \equiv \text{CH}$	222 (14,1)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$	215 (0,296), 258 (0,048), 264 (8,02)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CCH}_3$	242 (5,16), 250 (2,79), 257 (2,03), 264 (1,59)
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$	205 (0,158), 213 (0,195), 225 (0,258), 230 (0,23), 236 (0,274), 249 (0,175)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$	209 (60,8), 220 (65,2), 232 (68,8), 252 (9,15), 265 (19,35), 281 (31,3), 298 (27,5)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$	211 (28,1), 221 (33,9), 233 (3,92), 244 (7,85), 256 (16,8), 270 (25,2), 285 (19,05)

(*) En solution dans l'hexane.

Cette influence est plus faible dans le cas des groupes CH_3 propynyliques. Elle s'affaiblit également pour les dérivés diacétyléniques correspondants (tableau IV).

TABLEAU IV

Composés	$\delta_{\infty} \text{CCl}_4 \pm 0,02 \text{ ppm}$	$J^{207}\text{Pb} - \text{H} \pm 0,1 \text{ Hz}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{CH}$	$\delta_{\equiv\text{CH}} = 2,16$	32,3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	$\delta_{\equiv\text{C}-\text{CH}_3} = 1,97$	12,6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$	$\delta_{\equiv\text{CH}} = 1,795$	4,6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	$\delta_{\equiv\text{C}-\text{CH}_3} = 1,93$	4,6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	$\delta_{\equiv\text{C}-\text{CH}_3} = 1,23$	(a)
	$\delta_{\equiv\text{C}-\text{CH}_2} = 2,33$	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	$\delta_{\equiv\text{C}-\text{CH}_3} = 1,83$ (b)	8,4
	$\delta_{\equiv\text{C}-\text{CH}_3} = 1,1$ (b)	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	$\delta_{\equiv\text{C}-\text{CH}_2} = 2,2$ (b)	

(a) $J_{\text{H}-\text{H}} = 7,3 \text{ Hz}$, valeur approximative.

(b) Valeurs ne correspondant pas à δ_{∞} .

En comparant le déplacement chimique des protons du groupe méthyle $\equiv \text{C} - \text{CH}_3$ pour les composés à radicaux éthyliques et phényles, on constate un décalage très net vers les champs faibles pour ces derniers. Cette variation pourrait être l'indice d'une participation de l'atome de plomb à la conjugaison déjà envisagée lors de l'étude des spectres UV sans exclure le changement d'électronégativité du groupe substituant.

Les spectres de résonance des protons acétyléniques et des protons des groupes méthyles $\equiv \text{C} - \text{CH}_3$ présentent un pic central correspondant aux molécules contenant les isotopes ^{202}Pb et ^{206}Pb . Cette bande est entourée de deux satellites, dus à la présence de 21,11 % d'isotope ^{207}Pb de spin 1/2.

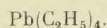
La distance entre les deux satellites mesure le couplage $J^{207}\text{Pb}-\text{H}$. Ces constantes de couplage sont d'une part, plus élevées pour les protons des groupes éthyliques que pour les protons des groupes méthyles $\equiv \text{C} - \text{CH}_3$, d'autre part elles décroissent rapidement avec le nombre de triples liaisons.

Le spectre du tétraéthyl-plomb a été étudié précédemment (12, 13, 14). Il présente un seul pic, dont le déplacement n'a pas été indiqué, au lieu d'un triplet (correspondant aux protons du groupe méthyle) et d'un quadruplet (correspondant aux protons du groupe méthylène) : $\delta_{\text{CH}_2} = \delta_{\text{CH}_3} = 1,46 \text{ ppm}$.

Symétriquement par rapport à cette bande de dégénérescence, sont situées les bandes satellites dues à ^{207}Pb , les constantes de couplage sont de signes opposés :

$$J^{207}\text{Pb} - \text{CH}_3 > J^{207}\text{Pb} - \text{CH}_2.$$

Les valeurs mesurées à 60 Mz sont en accord avec celles publiées à 40 Mz (13).



Constantes de couplage $J \pm 0,1 \text{ Hz}$	Valeurs de ROGERS (13)	Valeurs déterminées
$J \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	8,2	8
$J^{207}\text{Pb} - \text{CH}_2$	± 41	41
$J^{207}\text{Pb} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	± 125	125,5

Avec les alcynyl-triéthyl-plombs, on n'observe plus la dégénérescence des bandes de résonance des protons, des

groupes méthyles et méthylènes des radicaux éthyliques fixés à l'hétéroatome. La présence d'une triple liaison en α du plomb provoque une augmentation de ces constantes de couplage.

Les spectres étant complexes, n'ont pas permis encore de déterminer ces déplacements chimiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Certains produits huileux et liquides n'ont pu être analysés et ont été identifiés par leur spectre de Résonance Magnétique Nucléaire.

1. Bromo-éthynyl-triphényl-plomb.

Le bromacétylure de sodium est préparé (11) par introduction à -35° de 2 g (0,0107 mole) de dibrométhylène en solution dans 2 cm³ d'éther dans 0,02 mole d'amidure de sodium et 70 cm³ d'ammoniac liquide. Introduire 2 g (0,0035 mole) d'iodo-triphényl-plomb, la solution se colore en rose, agiter 2 h à -60° . Remplacer l'ammoniac par de l'éther, filtrer la partie minérale. Évaporer sous vide la phase organique, dépôt de cristaux blancs $F = 94^\circ$. Recrystalliser dans le pentane, essorer les cristaux à -20° . Conservation à -50° .

Poids = 0,522 g; Rdt = 28 %; $F = 95^\circ$.

Analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BrPb}$:

Calc. % : C 44,28 H 2,78 Br 14,73
Tr. : 44,71 2,92 14,82.

2-3. Ethynyl-triphényl-plomb et bis(triphényl-plomb)-acétylène.

A une solution de 0,013 mole d'acétylure de sodium préparée à partir de 0,29 g (0,013 mole) de sodium dans 70 cm³ d'ammoniac liquide, ajouter rapidement en une seule fois 5,65 g (0,010 mole) d'iodo-triphényl-plomb. Agiter 5 mn à -60° , arrêter la réaction avec du chlorure d'ammonium, remplacer l'ammoniac par de l'éther et filtrer la partie minérale. Après évaporation sous vide de l'éther, extraire le produit au pentane, évaporer le pentane, l'huile obtenue ne cristallise pas. On la conserve à -50° .

Poids = 2,3 g; Rdt = 50 %.

Le bis(triphényl-plomb)-acétylène $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbC} \equiv \text{CPb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ insoluble dans le pentane, est également isolé (2).

4. (Propyne-1)yl-triphényl-plomb.

Dans 0,46 g (0,02 mole) de sodium pulvérisé, en suspension dans 50 cm³ de benzène, faire barboter un courant de propyne, après avoir adapté un réfrigérant à carboglace. Le propynyl-sodium se fait rapidement à 10° . Introduire 2,76 g (0,0049 mole) d'iodo-triphényl-plomb, agiter pendant 6 h à 80° . Filtrer et rincer le résidu minéral avec un hydrocarbure léger. Évaporer le solvant sous vide. Reprendre par le minimum de pentane, essorer les cristaux formés après refroidissement à -20° . Le produit est conservable à température ambiante.

Poids = 1,18 g; Rdt = 50 %; $F = 65^\circ$.

Analyse $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Pb}$: Calc. % : C 52,81 H 3,80
Tr. : 52,70 3,95.

5. (Butyne-1)yl-triphényl-plomb.

Même mode opératoire : 0,46 g (0,02 mole) de sodium, 2,650 g (0,0046 mole) d'iodo-triphényl-plomb, solvant : benzène 50 cm³. Produit conservable à température ambiante.

Poids = 1,163 g; Rdt = 53 %; $F = 64^\circ$.

Analyse $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Pb}$: Calc. % : C 53,75 H 4,10
Tr. : 53,63 4,35.

6. (Phényl-éthynyl)-triphényl-plomb.

Même mode opératoire : 0,46 g (0,02 mole) de sodium, 2,04 g (0,02 mole) de phénylacétylène, 3 g (0,0053 mole) d'iodo-triphényl-plomb, solvant : toluène 50 cm³. Réaction pendant 4 h à

ébullition. Précipitation par l'éther de pétrole, dissolution dans le minimum de mélange pentane-tétrachlorure de carbone (3-1), essorage des cristaux après refroidissement à -20° . Conservable à température ambiante.

Poids = 1,484 g; Rdt = 52 %; F = 56° .

Analyse $C_{26}H_{20}Pb$: Calc. %: C 57,87 H 3,73
Tr. : 57,70 3,79.

12. [(Cyclopentène-1)yl-éthynyl]-triphenyl-plomb.

Même mode opératoire: 0,23 g (0,01 mole) de sodium, solvant: benzène 50 cm³, 0,92 g (0,01 mole) d'éthynyl-cyclopentène. 2,95 g (0,0052 mole) d'iodo-triphenyl-plomb. Réaction à 80° pendant 5 h. Dissoudre l'huile résultante par le minimum de mélange pentane-éther de pétrole (1-1), essorer les cristaux formés à -20° . Produit conservable à température ambiante.

Poids = 1,118 g; Rdt = 41 %; F = 50° .

Analyse $C_{26}H_{22}Pb$: Calc. %: C 56,70 H 4,18
Tr. : 56,75 4,24.

13. [(Cyclohexène-1)yl-éthynyl]-triphenyl-plomb.

Même mode opératoire: 0,23 g (0,01 mole) de sodium, solvant: toluène 50 cm³, 1,06 g (0,01 mole) d'éthynyl-cyclohexène. 2 g (0,0035 mole) d'iodo-triphenyl-plomb. Réaction à ébullition pendant 4 h. Solvant de cristallisation: mélange pentane-chloroforme (1-1). Produit conservable à température ambiante.

Poids = 1,035 g; Rdt = 53 %; F = 84° .

Analyse $C_{26}H_{24}Pb$: Calc. %: C 57,45 H 4,45
Tr. : 57,42 4,62.

7. Ethynyl-triéthyl-plomb.

Pulvériser 0,69 g (0,03 mole) de sodium dans 50 cm³ d'oxyde de butyle. Faire barbotter un courant d'acétylène pendant 3 h à 100° . Remplacer le solvant par du pentane après évaporation de celui-ci. Introduire 6,590 g (0,02 mole) de chloro-triéthyl-plomb. Agiter pendant 2 h à reflux de pentane. Siphonner la phase organique sous azote, chasser le solvant en continu sous vide. Distiller directement sous vide le produit résultant. Conservation quelques heures à -50° en tube scellé, sous azote.

Poids = 1,91 g; Rdt = 30 %; Eb_{1,5} = 110° .

En poussant la distillation, on obtient le bis(triéthyl-plomb)-acétylène.

9. (Propyne-1)yl-triéthyl-plomb.

Mettre 1,15 g (0,05 mole) de sodium pulvérisé en suspension dans 50 cm³ de pentane, faire barbotter un courant de propyne pendant 2 h à 15° . Introduire 9,775 g (0,03 mole) de chloro-triéthyl-plomb dans le propynyl-sodium. Agiter 5 h à 40° , siphonner la phase organique, rincer le résidu minéral au pentane. Distiller en continu sous vide le pentane, distiller sous vide en atmosphère d'azote le produit. Conservable en tube scellé quelques heures.

Poids = 1,33 g; Rdt = 40 %; Eb_{1,5} = 81° .

Analyse $C_9H_{18}Pb$: Calc. %: C 32,42 H 5,44
Tr. : 32,83 5,46.

10. (Butyne-1)yl-triéthyl-plomb

Même mode opératoire: 1,15 g (0,05 mole) de sodium, 9,775 g (0,03 mole) de chloro-triéthyl-plomb. Solvant: pentane 50 cm³. Agitation 4 h à 40° .

Poids = 2,22 g; Rdt = 64 %; Eb₃ = 105° .

Analyse $C_{10}H_{20}Pb$: Calc. %: C 34,56 H 5,80
Tr. : 34,55 5,74.

11. (Phényl-éthynyl)-triéthyl-plomb.

Même mode opératoire: 1,15 g (0,05 mole) de sodium, 4,6 g (0,045 mole) de phénylacétylène. Solvant: pentane 50 cm³,

9,77 g (0,03 mole) de chloro-triéthyl-plomb. Distillation sous vide poussée et conservation à -50° en tube scellé.

Poids = 4,904 g; Rdt = 41,4 %; Eb₁ = 66° .

14. [(Cyclopentène-1)yl-éthynyl]-triéthyl-plomb.

Même mode opératoire: 0,46 g (0,02 mole) de sodium, 1,80 g (0,02 mole) d'éthynyl-cyclopentène. Solvant: pentane 50 cm³, 6,59 g (0,02 mole) de chloro-triéthyl-plomb. Agiter 5 h à 40° . Distillation sous vide en atmosphère d'azote du produit liquide. Conservation à -50° en tube scellé.

Poids = 1,834 g; Rdt = 30 %; Eb_{1,5} = 95° .

15. Butadiynyl-triphenyl-plomb.

Préparer 0,03 mole d'amidure par introduction de 0,69 g (0,03 mole) de sodium dans l'ammoniac. Ajouter rapidement 1,23 g (0,01 mole) de dichlorobutène en solution dans 1 cm³ d'éther, agiter pendant 1 mn 50. Additionner 4 g (0,008 mole) d'iodo-triphenyl-plomb, agiter 2 h à -50° , remplacer l'ammoniac par de l'éther. Évaporer sous vide l'éther, le résidu est repris par le mélange éther-pentane (1-1) à froid (*), dans lequel le produit est soluble. Filtrer le précipité, refroidir le filtrat à -20° , essorer les cristaux jaune clair, conservation à -50° .

Poids = 1,46 g; Rdt = 30 %; F = 93° (déc.).

17. (Pentadiyne-1-3)yl-triphenyl-plomb.

Même mode opératoire: 0,23 g (0,01 mole) de sodium, 50 cm³ d'ammoniac liquide, 0,64 g (0,01 mole) de méthyl-diacétylène, 2,148 g (0,0038 mole) d'iodo-triphenyl-plomb, 25 cm³ d'éther. Agitation 3 h à -50° . Solubiliser dans le mélange pentane-chloroforme (1-1) l'huile obtenue, refroidir à -20° , essorer les cristaux. Conservation à température ambiante.

Poids = 0,792 g; Rdt = 42 %; F = 55° .

Analyse $C_{23}H_{18}Pb$: Calc. %: C 55,08 H 3,62
Tr. : 55,19 3,85.

18. (Phényl-butadiynyl)-triphenyl-plomb.

Même mode opératoire: 0,23 g (0,01 mole) de sodium, 70 cm³ d'ammoniac liquide, 1,10 g (0,01 mole) de phényl-diacétylène, 20 cm³ d'éther, 3 g (0,0053 mole) d'iodo-triphenyl-plomb. Agitation 4 h à -50° . Solubiliser dans le mélange pentane-chloroforme (1-1) l'huile obtenue; essorer les cristaux après refroidissement à -20° . Produit conservable à température ambiante.

Poids = 1,512 g; Rdt = 55 %; F = 81° .

Analyse $C_{28}H_{20}Pb$: Calc. %: C 59,66 H 3,58
Tr. : 59,91 3,60.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. R. Mc CORCLE et H. GILMAN, *Proc. Iowa Acad. Sci.*, 1938, **45**, 133; *Chem. Abstr.*, 1939, **33**, 7728.
- (2) C. BEERMANN et H. HARTMANN, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1954, **276**, 20.
- (3) H. HARTMANN et W. ESCHENBACH, *Naturwissenschaften*, 1959, **46**, 321; *Chem. Abstr.*, 1960, **54**, 358 i.
- (4) H. HARTMANN et C. BEERMANN, *Ger.*, 1062244 July 30, 1959; *Chem. Abstr.* 11303 f, 1961.
- (5) H. HARTMANN et W. ESCHENBACH, *Ger.*, 1061322 July 16, 1959.
- (6) Union Carbide Corp. (by G. VIEHE), *Ger.*, 1126388 Mar. 29, 1962; *Chem. Abstr.*, 1963, **58**, 6860.
- (7) H. HARTMANN, E. DIETZ, K. KOMORNICZYK et W. REISS, *Naturwissenschaften*, 1961, **48**, 570.
- (8) S. V. ZAVGORODNI et A. A. PETROV, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1962, **143**, 855.

(*) Le résidu est recristallisé donnant le composé symétrique stable à température ambiante: le bis(triphenyl-plomb)-diacétylène. F = 187° (déc.).

- (9) A. A. PETROV et V. B. LEBEDEV, *Zh. obshch. Khim.*, 1962, **32**, 657-658.
- (10) J. C. MASSON, M. LEQUAN, W. CHODKIEVICZ et P. CADIOT, *C.R.*, **1111**, 1963.
- (11) M^{lle} J. TRAIT, Diplôme d'Études Supérieures, Paris le 7 juin 1963.
- (12) E. B. BAKER, *J. chem. Phys.*, 1957, **26**, 960.
- (13) P. T. NARASIMHAN et M. T. ROGERS, *J. chem. Phys.*, 1961, **34**, 1049-1055.
- (14) G. KLOSE, *Ann. Physik.*, 1962, **9**, 262-278.
- (15) SITZER, LEEPER et GILMAN, *J. amer. chem. Soc.*, 1939, **1609**.
- (16) GILMAN et ROBINSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1927, **49**, 2315.
- (17) H. GILMAN, L. SUMMERS et R. W. LEEPER, *J. org. Chem.*, 1952, p. 17.
- (18) G. GRUTTNER, *Ber.*, 1918, **51**, 1298.
- (19) L. S. FOSTER, W. M. DIX et I. S. GRUNTFEST, *J. amer. chem. Soc.*, 1939, **61**, 1685.
- (20) HEAP et SAUNDERS, *J. chem. Soc.*, 1949, p. 2983.
- (21) GILMAN et ROBINSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1930, p. 1975.
- (22) CALINGAERT, F. S. DYKSTRA et H. SHAPIRO, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 190.
- (23) LEQUAN MINH, J. C. BILLOTE et P. CADIOT, *C.R.*, 1960, **251**, 730-732.
- (24) LEQUAN MINH et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 35.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*.

Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 4^e trimestre 1965.

Masson et C^{ie} éditeurs, Paris.
